تاثیر نانورس و کربنات کلسیم رسوبی در اصلاح مشخصات و رفتار رئولوژیکی قیر*

سعید غفارپور جهرمی[۱]	نبی ا... احمدی[۲]	شهرام وثوق[۳]	علی خدایی[۴]

چکیده *استفاده از مواد و مصالح مختلف در بهبود خصوصیات رفتاری قیرها همواره مدنظر محققان بسیاری بوده است تا بدین ترتیب بتوانند عمر روسازی‌های آسفالتی را افزایش دهند. در این مقاله از سه نوع اصلاح‌کننده جدید شامل کربنات کلسیم رسوبی و دو نوع نانورس استفاده می‌شود. قیر اصلاح‌شده در درصدهای وزنی مختلف و در شرایط مختلف پیرشدگی کوتاه‌مدت و درازمدت تحت آزمون‌های مختلف رئولوژیکی قرار گرفتند تا تاثیر نوع و مقدار اصلاح‌کننده بر بهبود مشخصات رئولوژیکی و پیرشدگی مورد ارزیابی قرار گیرد. ترکیب قیر و نانورس با به کارگیری یک فرایند ترمودینامیکی و به روش سعی و خطا انجام می‌شود و سازگاری نانورس با قیر و ساختار ترکیبی آن نیز با به کارگیری تکنیک پراش اشعه ایکس مورد کنکاش قرار می‌گیرد. نتایج این تحقیق به وضوح نشان دهنده بهبود رفتار رئولوژیکی قیر و افزایش مقاومت در برابر پدیده پیرشدگی در درازمدت و کوتاه مدت است که تابعی از نوع و مقدار اصلاح کننده است.*

واژه‌های کلیدی قیر اصلاح شده، کربنات کلسیم رسوبی، نانورس، مشخصات رئولوژیکی

Effect of Nanoclay and Precipitated Calcium Carbonate to improve Rheological Properties of Bitumen Binder

S. Ghaffarpour Jahromi	N. A. Ahmadi	S. Vossough	A. Khodaii

Abstract *Modified bituminous materials can bring real benefits to highway maintenance/construction, in terms of better and longer lasting roads, and savings in total road life castings. This paper present the effect of there novel modifier as Precipitated Calcium Carbonate (PCC) and two type of nanoclay on rheological properties of bitumen binder. Various blends of modifier and bitumen were selected and empirical rheological test were conducted on short term and long term aging condition. Nanocomposite morphology of bitumen and nanoclay was also investigated by using XRD technique to achieve the best structure. The result show that depends of type, properties and content of modifier, aging resistance improve.*

Key Words Modify Bitumen, Precipitated Calcium Carbonate, Nanoclay, Rheological Properties.

* نسخه‌ی اول مقاله در تاریخ ۱۳۸۸/۲/۲۸ و نسخه‌ی نهایی آن در تاریخ ۱۳۹۰/۳/۳۱به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسئول، استادیار دانشکده مهندسی عمران دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران

(۲) مدرس دانشکده مهندسی عمران دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران

(۳) عضو هیئت علمی دانشکده مهندسی عمران دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران

(٤) دانشیار دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه صنعتی امیرکبیر تهران، ایران

مقدمه

رشد روزافزون ترافیک در سال‌های اخیر و افـزایش وزن محور وسایل نقلیه، باعث اعمـال نیـروهـای بیـشتری بـر سیستم روسازی و رویه‌های آسفالتی شـده و عمـر مفیـد روسازی را کاهش می‌دهد. از جمله مهمترین خرابی‌هـای موجود در مصالح آسفالتی، ترک‌هـای خـستگی ناشـی از تکرار بـار ترافیـک بـه دلیـل کـاهش انعطـاف‌پـذیری در دماهـای پـایین و تغییرشـکل مانـدگار ناشـی از رفتـار ویسکوپلاستیک در دماهای بالا است. ایـن خرابـی‌هـا بـا جریان‌های ویسکوپلاستیک، تغییرشکل‌هـای تراکمـی یـا برشی، تشکیل میکروترک‌ها و گسترش آن‌هـا در ارتبـاط هستند کـه وابـستگی زیـادی بـا، رئولـوژی قیـر، نـوع و مشخصات دانه‌بنـدی، نـوع و مشخـصات فیلـر، شـرایط بارگـذاری و شـرایط محیطـی دارنـد. هزینـه‌هـای بـالای ساخت و نگهداری روسازی‌های آسفالتی باعث مـی‌شـود که محققان راهکارهایی را برای افـزایش دوام و پایـداری روسازی‌های آسفالتی جـستجو کننـد. اسـتفاده از مـصالح مرغوب، اصلاح قیر، اصلاح دانـه‌بنـدی، اسـتفاده از فیلـر مناسب و به کـارگیری افزودنـی‌هـای مختلـف در طـول سال‌های گذشته مورد نظر محققان مختلف بوده است کـه هریک دارای مزایا و معایب خاص خـود اسـت. یکـی از روش‌های رایج و موفق در سال‌های اخیر بـرای نیـل بـه هدف مذکور، اصلاح قیر با استفاده از مواد پلیمـری بـوده است؛ اما این روش نیازمنـد تکنولـوژی جدیـد و صـرف هزینـه‌هـای زیـاد اسـت. عـلاوه بـر آن بـه کـارگیری افزودنی‌های مختلـف چـون الیـاف طبیعـی و مـصنوعی، فیلرهای مختلف و دیگر اصـلاح‌کننـده‌هـای فیزیکـی یـا شیمیایی برای بهبود عملکرد مخلـوط‌هـای آسـفالتی نیـز مدنظر بوده است. از جمله نقایص و ضعف‌هـای موجـود در به کارگیری افزودنی‌های مختلف، عدم توانـایی آن‌هـا در بهبود و رفع تمامی ضـعف‌هـای مخلـوط آسـفالتی در کاهش حساسیت حرارتـی و بـروز تـرک‌هـای خـستگی، ترک‌های حرارتی، گودافتـادگی و غیـره اسـت. همچنـین بخش عمده‌ای از تحقیقات گذشته به بررسـی و ارزیـابی کمی تـاثیر فیلـر بـر خـواص مخلـوط‌هـای آسـفالتی بـا آزمایش‌های سنتی و مجزا بـوده اسـت و کمتـر بـه تـاثیر خصوصیات فیزیکـی، هندسـی و شـیمیایی افزودنـی هـا توجه شده است درحالی‌که مخلـوط آسـفالتی بـا تمـامی خصوصیات خود، تنها متاثر از خصوصیات افزودنی نبوده و در معرض جمیع عوامل محیطی و ترافیکـی قـرار دارد. در این تحقیق تاثیر به کارگیری نانورس و کربنات کلسیم رسوبی در اصلاح قیر و تغییر در مشخصات رئولوژی آن در شرایط مختلف پیرشدگی کوتاه‌مـدت و درازمـدت در مقیاس آزمایشگاهی مورد بررسی و کنکاش قرار می‌گیرد.

بازبینی ادبیات فنی

درباره فیلـر و نقـش آن بـر مخلـوط‌هـای بـتن آسـفالتی، تحقیقات و بررسی‌های متعددی صورت گرفته اسـت کـه قـدمت آن بـه ۸۵ سـال اخیـر برمـی‌گـردد. نخـستین پژوهشگری که در این زمینه گزارشی را ارائـه داد، Cliff Richardson در سال ۱۹٤۱ بود. وی بر ایـن نکتـه تاکیـد نمود که فیلر تنها نقش پرکننده نداشـته و بـصورت یـک عامل فیزیکی-شـیمیایی در مخلـوط عمـل مـی‌کنـد [1]. محققان مختلفی تاثیر نوع، میزان و خـصوصیات فیزیکـی فیلرهای معدنی مختلف چون پودر سنگ، آهک هیدراتـه، رس، آزبست و غیره را همراه با قیرهای مختلف (اصـلاح شده یا اصلاح نشده)، از نظر کمی مورد بررسـی داده‌انـد. در اغلب این تحقیقات نمونه‌هایی در مقیاس آزمایشگاهی و یا میدانی ساخته شده و از نظر کمی و به منظور تعیـین تاثیر نوع و میـزان فیلـر بـر مشخـصات مکـانیکی تحـت ارزیابی قرار گرفته‌اند [2,4,5,6,۷] و [3].

سفتی ملات قیری ناشی از تاثیر متقابل قیر و ذرات فیلر به علت جاذبه و جذب سطحی را استحکام فیزیکی-شیمیایی می‌نامند و فرض می‌شود مستقل از حجم اشـباع شده توسط فیلر است. این استحکام ناشـی از چـسبندگی بسیار محکم ذرات فیلر و لایه‌های قیر است که دگرگونی لایه‌های قیر را باعث می‌شوند. بـا افـزایش نـسبت فیلـر، بخش زیادی از حجم توسط این ذرات بسیار ریز اشـغال می‌شود که به عنوان ماده‌ای صلب و با تماس بین دانه‌ای، اسکلت ملات قیری شکل می‌گیرد. افزایش سفتی مـلات قیری با افزایش نقطه نرمی، کاهش درجـه نفـوذ، افـزایش ویسکوزیته و افـزایش G^* (مـدول دینـامیکی در رئـومتر

برشی) همراه است و همواره بین مشخصات فیزیکی فیلر و به خصوص دانه‌بندی و سطح ویژه با سفتی ملات قیری ارتباط مستقیمی وجود دارد [4]. مطالعات و تحقیقات انجام یافته به خوبی روشن ساخته است که نامنظمی ذرات فیلر، عامل بالقوه‌ای جهت تشدید فعالیت سطحی است. فعالیت سطحی بیانگر میزان جذب قیر توسط ذرات فیلر است که اساسا تابع خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و ترکیب مواد معدنی و همچنین تابع نامنظمی هندسی ذرات است [3].

پلیمرها مهمترین و پرکاربردترین مواد در اصلاح رفتار رئولوژی قیرها هستند. به کمک پلیمرهای مختلف نظیر پلی‌اتیلن، اتیلن ونیل استات(EVA)، کوپلیمر استایرن بوتادین و ایزوپرن (SBS, SIS, SEBS, SEPS) می توان تاثیر مثبتی در بهبود حساسیت حرارتی در دماهای بالا و پایین کسب کرد. آسفالت ساخته شده با این نوع قیرها در مقابل شیارافتادگی سطح راه (Rutting)، ترک خستگی و ترک حرارتی مقاوم تر است زیرا این پلیمرها خصوصیات لاستیکی و ترموپلاستیکی قیر را همزمان تحت تاثیر قرار می‌دهند و از حساسیت حرارتی قیر می‌کاهند [8,9,10,11].

استفاده از پودر لاستیک در اصلاح قیر نیز رایج است. در این روش با استفاده از مواد سازگارکننده، ترکیبی کاملاً هموژن و یکنواخت، بین ذرات پودر و قیر ایجاد می‌شود. قیر، فاز مایع دارد که ذرات متورم شونده پودر لاستیک در آن شناور است. در طول زمان واکنش پودر با قیر تکمیل و باعث می‌شود رفتار شبکه‌ای فاز مایع یعنی قیر با گذشت زمان تحت تاثیر قرار گرفته و قیر سخت‌تر و کشسان‌تر گردد. آسفالت ساخته شده با این نوع قیر، مقاومت بیشتری در برابر ترک خستگی دارد، عملکرد بهتری در دماهای پایین و تحت بار ترافیک، صدای کمتری دارد و به محیط زیست نیز کمک می‌کند [12,13,14].

در دو دهه اخیر، بهبود رفتار با استفاده از مصالح در مقیاس نانو رشد روزافزونی داشته است. مواد نانو به موادی گفته می‌شود که حداقل یکی از ابعاد آن (طول.عرض.ضخامت) زیر ۱۰۰ نانومتر باشد. مواد نانوکمپوزیت بر پایه پلیمر (ماتریس پلیمری) اولین بار در دهه ۷۰ میلادی معرفی شد که از تکنولوژی سول- ژل جهت انتشار ذرات نانو کانی، درون ماتریس پلیمر استفاده شد. استفاده از نانورس‌ها (کانی‌ها با ابعاد در حد نانومتر) به دلیل ارزانی و در دسترس بودن، در زمینه فناوری‌نانو بسیار گسترده و قابل رقابت کرده است. نانورس‌ها سطح ویژه بزرگی دارند و غالباً برای اصلاح خواص مکانیکی مواد پلیمری، آن‌ها را با پرکننده‌ها تقویت می‌کنند. خالص بودن و ظرفیت تبادل کاتیونی، دو خصوصیت مهم برای موفقیت نانورس‌ها به‌عنوان عامل استحکام در پلیمرها به شمار می‌رود. از آنجا که به کارگیری نانورس در اصلاح پلیمرها، بسیار موفقیت آمیز بوده، انتظار می‌رود به کارگیری آن‌ها در اصلاح رفتار قیر نیز بتواند نتایج مثبتی داشته باشد، هرچند قیر ترکیبات بسیار پیچیده‌تری نسبت به پلیمر دارد [15,16,17]. کربنات کلسیم، رسوبی از ترکیباتی است که به وفور در اصلاح پلیمرها به کار گرفته می‌شود اما ابعاد آن در مقیاس نانو نیست. انتظار می‌رود این ترکیب نیز بتواند تاثیر موثری بر رفتار قیر و مخلوط آسفالتی گرم داشته باشد.

مواد و مصالح مورد استفاده

قیر به کار گرفته شده در این پژوهش از نوع ۶۰/۷۰ است که از شرکت نفت پاسارگاد گرفته شده است و مشخصات رئولوژیکی و فیزیکی آن در جدول (۱) آمده است. کربنات کلسیم رسوبی (Precipitated Calcium Carbonate) که به PCC معروف است یکی از مشتقات آهک، حاصل یک سنتز مهار شده است که مرفولوژی و اندازه ذرات آن بسیار کوچک است. ذرات PCC پس از تولید، توسط یک ترکیب آلی به ضخامت ۲ تا ۳ میکرون پوشش داده می‌شود. در این پژوهش از کربنات کلسیم رسوبی ساخت شرکت باریت دلیجان استفاده گردید و مشخصات فیزیکی و هندسی کربنات کلسیم رسوبی مورد استفاده در این پژوهش در جدول (۲) آمده است.

جدول ۱ مشخصات فیزیکی و رئولوژیکی قیر

نوع آزمایش	استاندارد	نتیجه آزمایش
نقطه نرمی	ASTM D36	۵٤ درجه
نفوذ در دمای ۲۵ درجه	ASTM D5	٦۳ دسی میلیمتر
درجه اشتعال	ASTM D92	۲۵۹ درجه
نشانه نفوذ	**	+ ۰/٤
شکل‌پذیری در دمای ۲۵	ASTM D113	بیش از ۱۰۰ سانتیمتر
نقطه شکست فراس	**	۱٤
افت حرارتی	ASTM D6	۰/۰۵ درصد
چگالی در دمای ۲۵ درجه	ASTM D70	۱/۰٤۵
قابلیت حل در سولفورکربن	ASTM D4	حداقل ۹۹/۵ درصد وزن
مالتین	**	۷۵ درصد
آسفالتین	**	۲۷/۲ درصد
** بر اساس اطلاعات شرکت تولید کننده (نفت پاسارگاد)		

جدول ۲ مشخصات فیزیکی و هندسی کربنات کلسیم رسوبی

نوع آزمایش	استاندارد	مقادیر اندازه‌گیری شده
چگالی ویژه	ASTM C188	۲/۷
وزن مخصوص ظاهری	ASTM C168	۱۸۹۰ kg/m^3
سطح ویژه	ASTM C204	٦۲۰۰ cm^2/g
pH	pH سنج	۸/۹
وزن مولکولی		۱۰۰/۱ گرم
قطر متوسط ذرات	**	٤ تا ۱۵ میکرون
گرمای ویژه	**	۰/۱۹
نقطه جوش	**	۸۹۹ درجه سانتیگراد
نقطه ذوب	**	۱۳۳۹ درجه سانتیگراد
نوع کریستال	**	شش ضلعی-کلسیت و آراگونیت
بافت سطحی	**	نرم – چین‌دار
**بر اساس اطلاعات تولیدکننده		

نانورس (Nanoclay)، کانی‌های رس هستند که حداقل یکی از ابعاد آن‌ها در حد نانومتر است و غالبا به عنوان پرکننده به منظور اصلاح خواص پلیمرها به کارگرفته می‌شوند. خالص بودن و ظرفیت تبادل کاتیونی، دو خصوصیت مهم برای موفقیت نانورس‌ها در استحکام پلیمرها محسوب می‌شود [18]. با جداسازی صفحات رس از یکدیگر، نانورس به وجود می‌آید که دارای سطح ویژه و فعال بسیار بزرگی بین ۷۰۰ تا ۸۰۰ متر مربع در هر گرم است. این سطح بزرگ و فعال، باعث می‌شود همواره اندرکنش شدیدی بین نانورس و محیط اطرافش (مثلا قیر) وجود داشته باشد. در این پژوهش از یک نوع نانورس معروف و سازگار با قیر تحت عنوان تجاری Cloisite-15A استفاده می‌شود که مشخصات آن در جدول (۳) آمده است. از پراکنش صفحات نانورس در شبکه قیر و تشکیل نانو کامپیزیت قیر- نانورس باید اطمینان حاصل کرد که در تحقیق از روش پراش اشعه ایکس (XRD(X-Ray Diffraction) به منظور کنترل این فرآیند استفاده می‌شود؛ اما واکنش قیر و کربنات کلسیم رسوبی به دلیل وجود زنجیرهای کربن در قیر و ترکیب شیمیایی کربنات کلسیم رسوبی (CaO_3) در دمای ذوب قیر (حدود ۱۵۰ درجه) حتمی خواهد بود و نیازی به بررسی بیشتر نخواهد داشت [19].

جدول ۳ مشخصات نانورس‌های مختلف

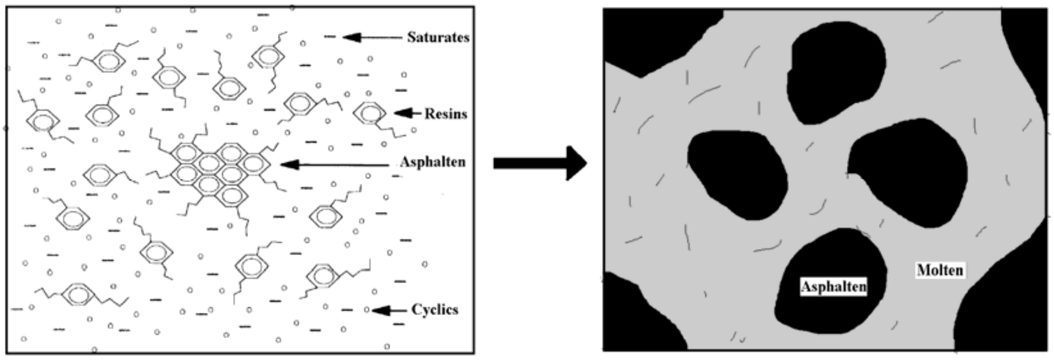
مشخصات		Cloisite-15A	Nanofil-15
اصلاح‌کننده آلی		MT2EtOH	NLS
پایه		مونموریونیت	مونموریونیت
آنیون		کلراید	کلرید آمونیوم
وزن مخصوص غیرمتراکم (kg/m^3)		۲۳۰	۱۹۰
چگالی		۱/٦٦	۲/۰۱
سطح ویژه m^2/g		۹٤۰۰	۸۷۰۰
غلظت اصلاح کننده (meq/100g)		۹۰	۹۵
نتیجه پرتونگاری با اشعه ایکس		d' =31.5Å	d' = 28 Å
حد خمیری		۸۸/۲ درصد	۸۵/۵ درصد
درصد رطوبت		کمتر از ۲ درصد	کمتر از ۳ درصد
کاهش وزن پس از احتراق		۳۰ درصد	۳۵ درصد
قطر ذرات	۱۰ درصد کمتر از	۲ میکرو	۵ میکرو
	۵۰ درصد کمتر از	٦ میکرو	۱۵ میکرو
	۹۰ درصد کمتر از	۱۳ میکرو	۲۵ میکرو
رنگ		سفید	کرم
این جدول براساس اطلاعات شرکت‌های تولید کننده ارایه شده است.			

بررسی ساختار قیر و اصلاح کننده

ترکیب شیمیایی قیر. قیر یک ماده بسیار مرکب از نفت خام است که به عنوان یک ماده کلوئیدی متشکل از دو فاز پیوسته و گسسته شناخته می‌شود. فاز گسسته آسفالتن نامیده می‌شود که از مولکول‌های سنگین و نیمه پلیمری آلیفاتیک و آروماتیک تشکیل شده است. آسفالتن‌ها از لحاظ بار الکتریکی، دارای بار منفی با تمرکز کم هستند. فاز پیوسته در قیر، مالتن نامیده می‌شود که مرکب از روغن‌ها و رزین‌های مختلف است. آسفالتن‌ها وزن مولکولی بزرگی نسبت به مالتن‌ها دارند در نتیجه توده‌های آسفالتن نسبت به فاز مالتن از سفتی بیشتری برخوردار هستند ولی فاز مالتن از مولکول‌های ریزتری تشکیل شده و یک فاز مایع با ویسکوزیته زیاد است. ذرات کلوئیدی قیر ۱۰ تا ۱۵ نانومتر هستند که با بهره‌گیری از طبیعت انتقال بار الکتریکی در سیستم‌های آروماتیک، ساختار ماکرو قیر را به صورت شکل (۱) پیشنهاد داد.

اصلاح قیر با کربنات کلسیم رسوبی. از لحاظ شیمیایی، کربنات کلسیم توسط پکتین‌ها یعنی رنگ‌های آلی گیاهی پوشش داده می‌شود. فیلم بسیار نازک این پوشش (۲ تا ۳ میکرون) بر روی ذرات بسیار ریز PPC، می‌تواند در حرارت بالا و با اختلاط کافی و مناسب، قیر غیراشباع را اشباع نماید. علاوه بر آن کربن‌های آزادشده با پر کردن فضاهای خالی، با زنجیره‌های قیر، پیوندهای قوی ایجاد می‌کنند که باعث افزایش ویسکوزیته و بالا رفتن چسبندگی قیر با سنگدانه می‌گردد. باقیمانده ذرات کربنات کلسیم که در واکنش شیمیایی وارد نمی‌شوند، می‌توانند دانه‌بندی مصالح فیلر را کامل کند و بخش بسیار ریز منحنی دانه‌بندی را پوشش دهد. همچنین بررسی‌های میدانی نشان داده است پدیده بیرون‌زدگی در مناطق گرمسیر با استفاده از این نوع اصلاح‌کننده، کاهش می‌یابد که علت آن ایجاد حفره‌هایی در ابعاد میکرو در قیر است [19].

اصلاح قیر با نانورس. ترکیب نانورس با قیر به روش مذاب یعنی یک فرآیند ترمودینامیکی و بدون حضور هر نوع سازگارکننده انجام شد. اختلاط به روش مذاب با دمای مناسب و تحت تنش برشی اعمالی توسط پره دیسکی دندانه‌دار انجام شد و به روش سعی و خطا با تکنیک پراش اشعه ایکس (Ray Diffraction–X)، کارآیی و ساختار ترکیب، مورد ارزیابی قرار گرفت. قیر تا دمای حدود ۱۵۰ درجه توسط هیتر برقی گرم شده تا به ویسکوزیته مناسب حدود ۱۷۰ سانتی‌استوکس برسد. سپس درحالی‌که توسط همزن به هم زده می‌شود، پودر نانورس به تدریج و توسط نمک‌پاش به آن اضافه می‌شود تا از ایجاد توده‌های نانورس در قیر ممانعت شود. در زمان اختلاط، به دلیل بالا بودن دما و سرعت پره، نفوذ و تماس حباب‌های هوا با قیر اجتناب‌ناپذیر بوده و اکسیداسیون تسریع می‌گردد. بنابراین پارامترهای متعددی شامل زمان، سرعت و دمای اختلاط ثابت درنظرگرفته شد تا پیرشدگی ناشی از اکسیداسیون برای تمامی نمونه‌ها نسبتا یکسان باشد (جدول ٤).

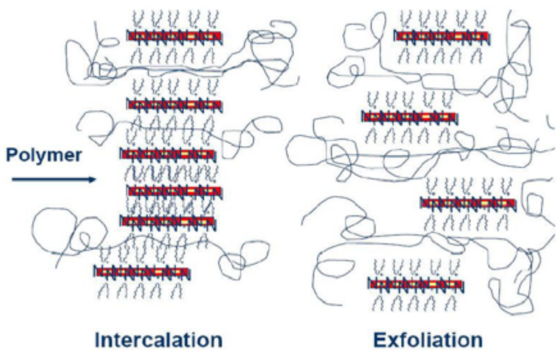


شکل ۱ ساختار ماکرو پیشنهادی برای قیر

جدول ٤ پارامترهای اختلاط اصلاح کننده‌ها با قیر

نوع پارامتر	کربنات کلسیم رسوبی	نانورس
دمای اختلاط	۱۵۰ درجه	۱۵۰ درجه
ویسکوزیته قیر	۱۹۰-۱۷۰ سانتی استوکس	۱۹۰-۱۷۰ سانتی استوکس
درصد وزنی	۱۰ ، ۲۰ و ۳۰ درصد	۲، ٤ و۷ درصد
سرعت همزن	۳۰۰-۲۵۰ دور در دقیقه	۵۰۰ دور در دقیقه
مدت زمان	۲۰ دقیقه	۲۵-۲۰ دقیقه

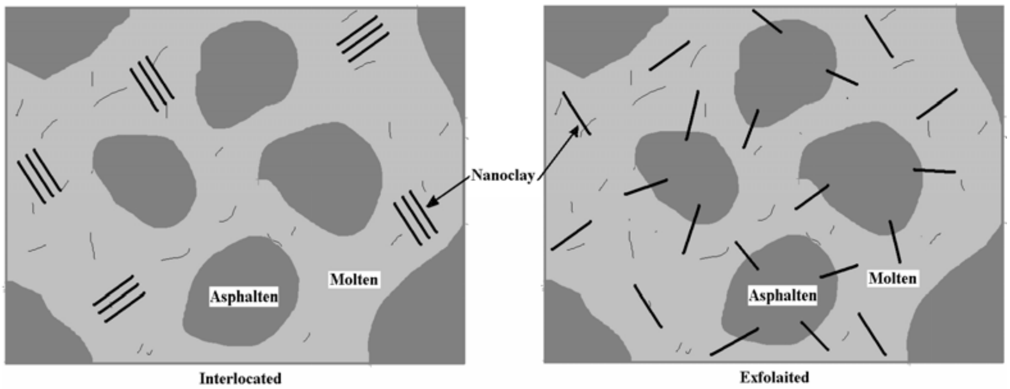
سازگار پلیمر (قیر) و نانورس شرط اساسی در دستیابی به یک توزیع همگن در مقیاس نانو است. دو نوع ساختار شناخته‌شده از لحاظ نحوه قرارگیر صفحات نانورس در فضای پلیمر (قیر)، شامل ساختار "لایه‌ای" و "پراکنشی"، در شکل (۲) نشان داده شده است. پراکنش مناسب درصد اندکی نانورس در پلیمر (قیر) می‌تواند باعث بهبود مشخصاتی چون مقاومت، دوام، پایداری حرارتی و مقاومت در برابر حلال‌های آلی گردد. اگر صفحات رس به خوبی پراکنده نشوند یا پلیمر (قیر) به خوبی نتواند در بین صفحات به صورت ساختار لایه‌ای یا پراکنشی قرار گیرند، ممکن است بهبود خاصی حاصل نشود [18].



شکل ۲ ساختار لایه‌ای (Intercalate) و پراکنشی (Exfoliation) نانورس و پلیمر [18]

در ساختار لایه‌ای، پلیمر بین لایه‌های رس نفوذ می‌کند و فاصله بین‌لایه‌ها را افزایش می‌دهد؛ اما هنوز لایه‌ها ارتباط فضایی خوبی با یکدیگر دارند و موازی هستند. در ساختار پراکنشی، لایه‌های رس کاملا از یکدیگر جدا می‌شوند و لایه‌ها به طور مجزا درون پلیمر پخش می‌شوند. این ساختار باعث حداکثر تقویت در بستر پلیمری می‌شود [18]. آنالیز پراش اشعه ایکس یک روش پایه برای اندازه‌گیری این مشخصه است. معمولا نتایج پراش اشعه ایکس، شدت پراکندگی (I) را برحسب زاویه تفرق یا شکست (2θ) ارایه می‌شود. ترکیب مقدار بسیار کمی نانورس باعث ظهور پیک‌های واضح و پیک‌های کوچک و شانه مانند در طیف پراش ایکس کامپوزیت می‌شود که محل قرارگرفتن و شکل پیک‌ها، اطلاعاتی از نوع و میزان آرایش‌یافتگی پرکننده لایه‌ای ارایه می‌دهد.

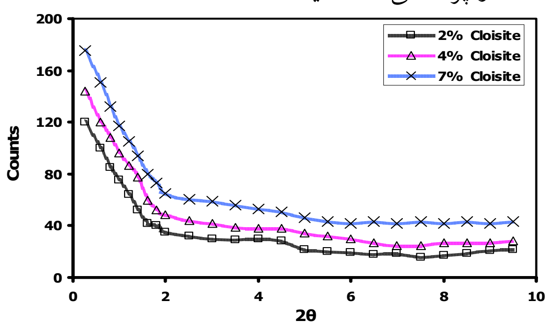
با پراکنش صفحات نانورس، به تدریج پیک تفرق از بین رفته و در ساختار پراکنشی، تحلیل پراش اشعه ایکس هیچ نوع پیکی نشان نخواهد داد. به عبارتی فاصله بین لایه‌ها بسیار زیاد است و توازی صفحات از بین خواهد رفت و صفحات درون زمینه قیر پخش شده و ساختار حاکم پراکنشی خواهد بود. سطح صفحات ذرات نانورس با بستر قیری در این حالت حداکثر تماس ممکن را داشته و بیشترین بهبود در خواص مکانیکی ایجاد خواهد شد. علت این امر سازگاری بیشتر سطح لایه‌های نانورس (ارگانورس) با هیدروکربن‌های قیر است. در این شرایط تک لایه‌های صفحات نانورس شانس بیشتری برای نفوذ به فاز سفت قیر یعنی آسفالتن‌ها دارند (شکل ۳).



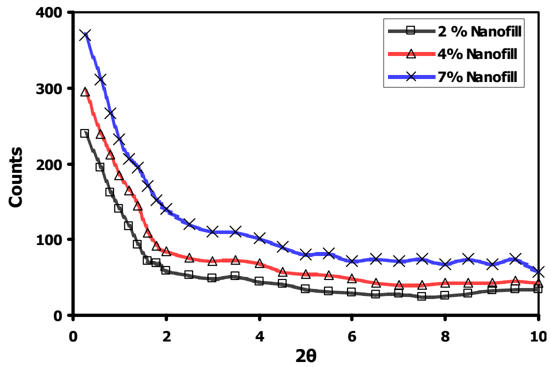
شکل ۳ ساختار پیشنهادی برای ساختار پراکنشی و لایه‌ای

شکل (٤) و (٥) نشان دهنده نتایج تحلیل پراش اشعه ایکس روی نمونه‌های با نسبت وزنی مختلف از نانورس می‌باشند. بررسی این نتایج نشان می‌دهد که در تمامی نسبت‌های وزنی در هر دو نوع نانورس، هیچ‌گونه پیکی در طیف خروجی دیده نمی‌شود و تمامی منحنی‌ها گویای ساختار پراکنشی در نمونه‌ها هستند. وجود پیک در منحنی می‌تواند بیانگر ساختار لایه‌ای باشد و موقعیت پیک، کاهش یا افزایش فاصله بین لایه‌ها را نشان می‌دهد.

با افزایش درصد وزنی نانورس، منحنی، کمی به سمت بالا شیفت پیدا می‌کند اما شکل ظاهری آن‌ها نسبتا یکسان است. به علاوه پیک‌های موضعی نیز قابل مشاهده است که بیانگر وجود اندکی ساختار لایه‌ای به دلیل عدم جداشدن کامل صفحات نانورس طی فرآیند ترکیب است. می‌توان نتیجه‌گیری نمود که با وجود متفاوت بودن نوع و مقدار نانورس، با انتخاب فرآیند و روش اختلاط مناسب، یعنی دما، سرعت و تنش برش مناسب، می توان به ساختار پراکنشی دست یافت.



شکل ٤ پراش اشعه ایکس روی ترکیبات Cloisite



شکل ٥ پراش اشعه ایکس روی ترکیبات Nanofil

ارزیابی مشخصات رئولوژیکی قیر اصلاح شده

به منظور ارزیابی تاثیر اصلاح کننده‌ها بر مشخصات رئولوژیکی قیر، آزمایش‌های مختلفی چون درجه نفوذ، نقطه نرمی و شکل‌پذیری در شرایط مختلف پیرشدگی به کار گرفته شدند (بدون اعمال پیرشدگی، پیرشدگی کوتاه مدت و پیرشدگی درازمدت). پیرشدگی کوتاه مدت به روش RTFOT (استاندارد ASTM D2782) و پیرشدگی دراز مدت به روش PAV (استاندارد ASTM D6521) انجام شدند.

کربنات کلسیم رسوبی در نسبت‌های وزنی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد و نانورس به دلیل اندرکنش و جذب بالای نانورس و تاثیر فوق‌العاده آن در افزایش سفتی ملات قیری، در نسبت‌های وزنی ۲، ٤ و ۷ درصد با قیر اختلاط یافتند و سپس آزمایش‌های مختلف روی نمونه‌ها انجام

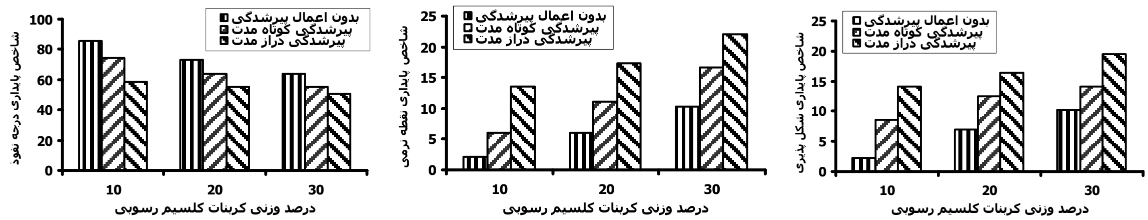
شدند. با تعریف شاخص‌های متعددی چون پایداری نفوذ، افزایش نقطه نرمی و تغییرات شکل‌پذیری، تاثیر نوع و مقدار اصلاح کننده در تغییر رفتار رئولوژیکی در شرایط مختلف پیرشدگی در مقایسه با قیر خالص مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

هر چه شاخص پایداری نفوذ، کمتر باشد به این معنی است که قیر، پتانسیل بیشتری به پیرشدگی دارد و برعکس هرچه شاخص افزایش درجه نرمی، بزرگتر باشد، نشان از پتانسیل بالای قیر در پیرشدگی است. با افزایش شاخص شکل‌پذیری نیز پتانسیل انعطاف‌پذیری قیر کاهش می‌یابد. مقادیر عددی شاخص‌ها تعریف شده در بالا به صورت گراف‌های میله‌ای در شکل (۶)، (۷) و(۸) نشان داده شده‌اند.

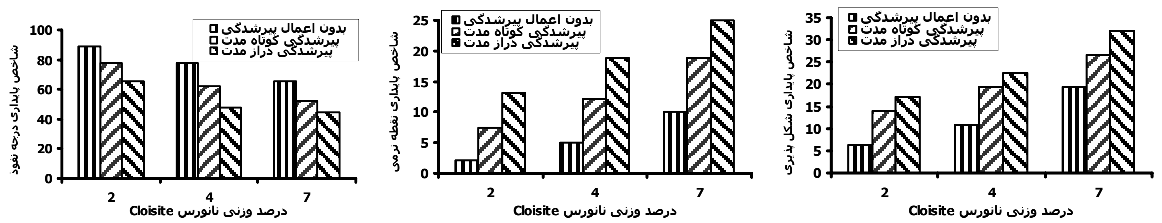
$$\text{شاخص پایداری درجه نفوذ} = \frac{\text{درجه نفوذ ملات قیری}}{\text{درجه نفوذ قیر خالص}} \times ۱۰۰$$

نقطه نرمی قیر خالص− نقطه نرمی قیر پیرشده = شاخص افزایش درجه نرمی

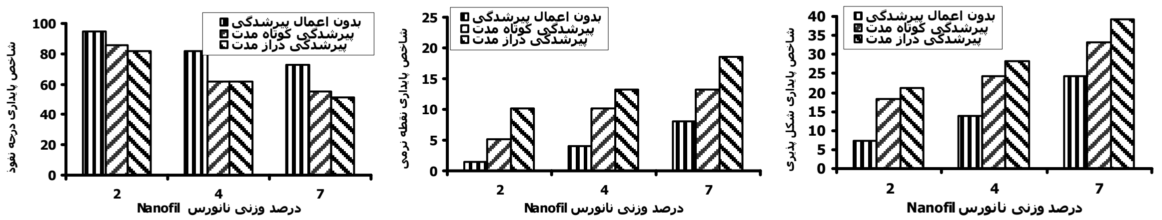
$$\text{شاخص شکل‌پذیری} = \frac{\text{شکل‌پذیری تحت پیرشدگی} - \text{شکل‌پذیری قیر خالص}}{\text{شکل‌پذیری قیر خالص}} \times ۱۰۰$$



شکل ۶ تغییرات رئولوژیکی قیر و کربنات کلسیم رسوبی در شرایط مختلف پیرشدگی



شکل ۷ تغییرات رئولوژیکی قیر و نانورس Cloisite در شرایط مختلف پیرشدگی



شکل ۸ تغییرات رئولوژیکی قیر و نانورس Nanofil در شرایط مختلف پیرشدگی

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از آزمایش‌های مختلف به وضوح نشان می دهد که اصلاح کننده، تغییرات قابل توجهی بر رئولوژی قیر دارد و در تمامی حالات، درجه نفوذ و خاصیت انگمی را کاهش و نقطه نرمی را افزایش می‌دهد. مقدار و شدت تغییرات تابعی از مقدار، نوع و مشخصات فیزیکی، هندسی و شیمیایی اصلاح‌کننده است.

با افزودن کربنات کلسیم رسوبی از ۱۰ به ۳۰ درصد، شاخص پایداری نفوذ تا ۲۵ درصد، شاخص پایداری نقطه نرمی تا ۶۰ درصد و شاخص پایداری شکل‌پذیری تا ۴۰ درصد دچار تغییر می‌شوند. همچنین با افزودن هر یک از نانورس‌ها از ۲ به ۷ درصد، شاخص پایداری نفوذ تا ۳۰ درصد، شاخص پایداری نقطه نرمی تا ۷۰ درصد و شاخص پایداری شکل‌پذیری تا ۵۰ درصد دچار تغییر می‌شوند.

از بررسی تاثیر کربنات کلسیم رسوبی و نانورس بر نتایج آزمون‌های آزمایشگاهی قابل استنباط است که خصوصیات شیمیایی یعنی فعل و انفعالات و اندرکنش آن‌ها با قیر از اهمیت بیشتری در مقایسه با مشخصات فیزیکی و هندسی چون شکل ذرات، بافت سطحی، دانه‌بندی و سطح ویژه برخوردار است.

کربنات کلسیم رسوبی با داشتن ترکیبات آهکی و پوشش مواد آلی، فعالیت بسیار شدیدی با قیر دارد و جذب ترکیبات قطبی قیر می‌شود. کربن‌های آزاد شده از پوشش آلی در این اصلاح‌کننده، ترکیبات غیراشباع قیر را اشباع می‌کند و با پر کردن منافذ خالی، ویسکوزیته و چسبندگی قیر را افزایش می‌دهد.

نانورس در مقایسه با کربنات کلسیم رسوبی، تاثیر بسیار محسوس‌تری بر مشخصات رئولوژیکی دارد به طوری‌که سفتی و غلظت ملات قیری با درصد بسیار کمی نانورس، به شدت افزایش می‌یابد. این رفتار پیامد عملکرد صفحات نانورس در قیر است. صفحات نانورس از یک طرف با سطح ویژه بسیار بالا، سطح فعال بسیار بزرگی با قیر فراهم می‌کند و از طرف دیگر با قرارگیری و پخش در بین مولکول‌های قیر، ساختار خوشه‌ای قیر را متحول می‌سازد و همانند یک مسلح کننده عمل می‌کند. این عملکرد ناشی از مرفولوژی پراکنشی صفحات است و اگر چنین مرفولوژی حاکم نباشد، ماده مرکب قیر و نانورس، دارای فازهای جداگانه‌ای خواهد بود که خصوصیات آن محدود در مقیاس میکرون و نه نانو بایستی مورد بررسی قرار گیرد.

درصد بسیار اندکی نانورس با تغییر رئولوژی قیر یعنی کاهش درجه نفوذ و شکل‌پذیری و همچنین افزایش نقطه نرمی، حساسیت حرارتی قیر را به شدت کاهش می‌دهد. همچنین نفوذ و پخش صفحات نانورس درون زمینه قیری توانسته است مسیر پیچ‌درپیچی ایجاد کند که حرکت ترکیبات قیر را محدود و مسیر حرکت روغن‌های سبک را برای خروج افزایش می‌دهد، در نتیجه خروج روغن‌های سبک قیر و نفوذ اکسیژن را به تاخیر می‌اندازد و مقاومت در برابر پیرشدگی را افزایش می‌دهد. همچنین مقایسه دو نوع نانورس نشان می دهد Nanofil تاثیر محسوسی بر بهبود رفتار پیرشدگی در کوتاه مدت ندارد اما در دراز مدت اثر آن بارزتر است. در مقایسه Cloisite تاثیر بسیار بهتری بر بهبود رفتار پیرشدگی در کوتاه مدت و درازمدت دارد.

مراجع

1. Richardson, C. "The Modern Asphalt Pavements." John Wiley & Sons, Inc., New York, N. Y., 1941
2. Ishai, I., and Craus, J., "Effects of Some Aggregate and Filler Characteristics on Behavior and Durability of Asphalt Paving Mixtures "Transportation Research Record , NCHRP Report No. 1530, Washington,

D.C., pp. 75-86 (1996).

3. Craus, J., Ishai, I., and Sides, A. "Some Physico-Chemical Aspects of the Effect and the Role of the Filler in Bituminous Paving Mixtures" Proc. Assoc. Asphalt Paving Technologists, Vol. 47, pp. 558–588 , (1978).
4. Kulkarni, M. B., "A Study of Mineral Fillers and Their Effect on Mix Properties", North Carolina State University, (1998).
5. Kim, Y. and Dallas, N., "Mechanistic Evaluation of Mineral Fillers on Fatigue Resistance and Fundamental Material Characteristics", Transportation Research Board, NCHRP Report No. 1454, Washington, D.C., (2003).
6. Sebaaly, P. E., Hitti, E., and Weitzel, D. "Effectiveness of lime in hot-mix asphalt pavements", Transportation Research Board, NCHRP Report No. 1832, Washington, D.C., pp. 34–41, (2003).

۷. نیازی، یونس و جلیل زاده، مرتضی، " تأثیر سیمان و آهک بر تغییر شکل های دائمی مخلوط های آسفالت بازیافتی به روش سرد با امولسیون قیر"، پژوهشنامه حمل و نقل، سال پنجم، شماره چهارم، ص ص ۳۸۳-۳۷۳، (۱۳۸۷).

8. Lu, X., and Isacsson, U., "Laboratory Study on the Low Temperature Physical Hardening of Conventional and Polymer Modified Bitumen" *J. of Construction and Building Material,* 14 (1), pp. 79-88, (2000).
9. Abasi, M., "Polymer-Modified Bitumens and Their Applications", *1st Int. Conf. on Polymer and Petrochemical,* Tehran, Iran, 2002.
10. Yousefi, A. A., "Polyethylene dispersions in bitumen: Polymer structural parameter effect", *J. of Applied Polymer Science,* 90(12), pp. 3183-3190, (2003).
11. Garcia, M., Partal, P., Navarro F., Martinez, F., and Gallegos, C., "Processing, rheology and storage stability of recycled EVA/LDPE modified bitumen", *J. of Polym Eng Sci,* 47, pp. 181-191, (2007).
12. Yousefi A.A. "Rubber-polyethylene Modified Bitumen", *Iranian Polymer Journal,* 13(2), pp. 99-110, (2004).
13. Navarro, F., Partal, P., Martinez, F., and Gallegos, C.,"Influence of processing conditions on the rheological behavior of crumb tire rubber-modified bitumen", *J. of Applied Polym Sci.,* 104, pp. 1683-1691, (2007).
14. Ghaffarpour Jahromi, S. and Khodaii, A., "Empirical Model for Determining Rutting Parameter in Rubber Modified Bitumen", *Int. J. of Civil Engineering,* 6(4), pp. 246-254, (2008).
15. Pinnavaia, T.J., and Beall, G.W., "Polymer–Clay Nanocomposites", John Wiley and Sons Ltd, England, (2000).
16. Stroeve, P., and Ke, C., "Polymer–Layered Silicate and Silica Nanocomposites", Elsevier science publishers B.V., Amsterdam, (2005).

17. Rastegar, M., and Kokabi, M., "The Effect of Nanoclay on the Morphology of Polymer/Bitumen Blend", *1st International Bitumen Conference,* Tehran, Iran, (2008).
18. Ke Y.C.and P.stroeve, "Polymer–Layered Silicate and Silica Nanocomposites", Elsevier science publishers B.V., Amsterdam, (2005).
19. Roghanizad, A., and Jalali, A., "Bitumen Modification Using Precipitateed Calcium Carbonate (P.C.C.) Coated with Polymeric Compounds" *1st International Bitumen Conference,* Tehran, Iran, (2008).